

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

10/01  
09/829014  
JC872 U.S. PTO  
04/10/01

In re PATENT APPLICATION of  
Inventor(s): SCHARFE et al.

Appn. No.: to be assigned  
Series ↑      ↑ Serial No.  
Code

Group Art Unit: to be assigned

Filed: April 10, 2001

Examiner: to be assigned

Title: DISPERSIONS CONTAINING PYROGENIC OXIDES

Atty. Dkt. P 279247      000121 FH  
M#      Client Ref

Date: April 10, 2001

**SUBMISSION OF PRIORITY  
DOCUMENT IN ACCORDANCE  
WITH THE REQUIREMENTS OF RULE 55**

Hon. Asst Commissioner of Patents  
Washington, D.C. 20231

Sir:

Please accept the enclosed certified copy(ies) of the respective foreign application(s) listed below for which benefit under 35 U.S.C. 119/365 has been previously claimed in the subject application and if not is hereby claimed.

<u>Application No.</u>	<u>Country of Origin</u>	<u>Filed</u>
00 107 817.9	Europe	April 12, 2000

Respectfully submitted,

Pillsbury Winthrop LLP  
Intellectual Property Group

1100 New York Avenue, NW  
Ninth Floor  
Washington, DC 20005-3918  
Tel: (202) 861-3000  
Atty/Sec: MAS/CJT

By Atty: <u>Michael A. Sanzo</u>	Reg. No. <u>36912</u>
Sig: <u>Michael A. Sanzo</u>	Fax: (202) 822-0944 Tel: (202) 861-3020



Europäisches  
Patentamt

European  
Patent Office

Office européen  
des brevets

PTO  
JC872 U.S. 09/029014  
04/10/01  


Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterlagen stimmen mit der ursprünglich eingereichten Fassung der auf dem nächsten Blatt bezeichneten europäischen Patentanmeldung überein.

The attached documents are exact copies of the European patent application described on the following page, as originally filed.

Les documents fixés à cette attestation sont conformes à la version initialement déposée de la demande de brevet européen spécifiée à la page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

00107817.9

Der Präsident des Europäischen Patentamts;  
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets  
p.o.

I.L.C. HATTEN-HECKMAN

DEN HAAG, DEN  
THE HAGUE, 24/10/00  
LA HAYE, LE



**Blatt 2 der Bescheinigung**  
**Sheet 2 of the certificate**  
**Page 2 de l'attestation**

Anmeldung Nr.:  
Application no.: **00107817.9**  
Demande n°:

Anmeldetag:  
Date of filing: **12/04/00**  
Date de dépôt:

Anmelder:  
Applicant(s):  
Demandeur(s):  
**Degussa-Hüls Aktiengesellschaft**  
**60287 Frankfurt am Main**  
**GERMANY**

Bezeichnung der Erfindung:  
Title of the invention:  
Titre de l'invention:  
**Dispersionen**

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed / Priorité(s) revendiquée(s)

Staat: State: Pays:	Tag: Date: Date:	Aktenzeichen: File no. Numéro de dépôt:
---------------------------	------------------------	---

Internationale Patentklassifikation:  
International Patent classification:  
Classification internationale des brevets:  
**C01B33/14**

Am Anmeldetag benannte Vertragstaaten:  
Contracting states designated at date of filing: AT/BE/CH/CY/DE/DK/ES/FI/FR/GB/GR/IE/IT/LI/LU/MC/NL/PT/SE  
Etats contractants désignés lors du dépôt:

Bemerkungen:  
Remarks:  
Remarques:

## Dispersionen

Die Erfindung betrifft Dispersionen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung bei der Herstellung von Streichfarben zur Herstellung von Inkjet-Medien.

5 Es ist bekannt aus pyrogen hergestellten Oxiden Dispersionen beispielsweise auf wässriger Basis herzustellen. Aus diesen wässrigen Dispersionen lassen sich beispielsweise Streichfarben herstellen, die auf Papier oder Folie aufgebracht werden. Die beschichteten Folien  
10 können dann mit einem Inkjet-Drucker bedruckt werden. Dabei ist es ein Ziel möglichst hochgefüllte Dispersionen (hoher Feststoffgehalt) bei niedriger Viskosität zu erhalten.

Gegenstand der Erfindung sind:

15 Dispersionen, welche dadurch gekennzeichnet sind, dass sie aus einer flüssigen Phase, vorzugsweise Wasser und einer festen Phase bestehen, wobei die feste Phase aus einem mittels Aerosol dotierten pyrogenen Oxid besteht, dessen BET-Oberfläche zwischen 5 und 600 m<sup>2</sup>/g liegt, die  
20 Basiskomponente des pyrogenen Oxids eine nach der Art der Flammenhydrolyse oder Flammenoxidation hergestellte Kieselsäure ist, die mit einer oder mehreren Dotierungskomponenten - vorzugsweise einem Aluminiumoxid nach der Art der Aerosolaufbringung dotiert worden ist,  
25 wobei die Dotierungsmenge zwischen 1 und 200 000 ppm liegt und die Aufbringung der Dotierungskomponente(n) über ein Salz oder eine Salzmischung der Dotierkomponente(n) erfolgt, und die feste Phase in der Dispersion ein Gewichtsanteil zwischen 0,001 und 80 Gewichtsprozent hat.  
30 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersionen, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass in eine Flüssigkeit, vorzugsweise Wasser, ein mittels Aerosol dotiertes

pyrogenes Oxid in einem Gewichtsverhältnis zwischen 0,001 und 80 Gewichtsprozent eingebracht wird, und diese Dispersion dann einem Vermahlungsschritt unterzogen wird, wobei die Vermahlung selbst mittels einer Kugel- oder 5 Perlmühle oder einer Hochdruckmühle oder einer anderen bekannten Mühle, vorzugsweise mittels eines Dispergiersystems nach dem Rotor-Stator-Prinzip (Ultra-Turrax) erfolgen kann.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung 10 der erfindungsgemäßen Dispersionen zur Herstellung von Streichfarben insbesondere für Inkjet-Papiere oder Inkjet-Folien oder sonstigen Inkjet-Materialien, als keramischer Grundstoff, in der Elektroindustrie, als Poliermittel (CMP-Anwendungen), in der Kosmetikindustrie, in der Silikon- und 15 Kautschukindustrie, zur Einstellung der Rheologie von flüssigen Systemen, als Ausgangsstoff zur Herstellung von Glas oder Glasbeschichtungen oder Schmelztiegeln, in der Dentalindustrie, in der pharmazeutischen Industrie, bei PET-Film-Anwendungen, als Ausgangsstoff zur Herstellung von 20 Filterkeramiken oder Filtern, als Rostschutzmittel, in Tinten und Batterieseparatoren.

Der Vorteil der Verwendung der erfindungsgemäßen, 25 hochgefüllten und niedrigviskosen Dispersionen bei der Papierherstellung (das heißt bei der Herstellung von Streichfarben zur Beschichtung von Papieren und anderen Medien) liegt darin begründet, dass bei dem Trocknungsschritt nach dem Aufbringen der Dispersion (Streichfarbe) entsprechend weniger Wasser verdampft werden muss. Hierdurch ergibt sich eine deutliche 30 Energieeinsparung.

### **Beispiele**

Aus der EP 850 876 sind pyogene Oxide bekannt, die auf der Basis Siliziumdioxid mit einer oder mehreren Komponenten dotiert worden sind, wobei die Dotierung durch die Zugabe

eines Aerosols in der Flamme erfolgt. Entsprechend dem dort beschriebenen Verfahren wird eine pyrogene mit Aluminiumoxid dotierte Kieselsäure hergestellt. Aus dieser dotierten pyrogenen Kieselsäure wird eine hochgefüllte 5 wässrige Dispersion hergestellt, die eine niedrige-Viskosität aufweist. Aus dieser wässrigen Dispersion werden durch Hinzufügen weiterer Komponenten Streichfarben hergestellt, die auf eine Folie aufgebracht und mit einem Tintenstrahldrucker bedruckt werden. Die so hergestellten 10 Folien weisen eine exzellente Druckqualität auf.

**Beispiel 1:** Herstellung eines mittels Aerosol dotierten pyrogenen Siliziumoxides.

In einer Brenneranordnung, wie sie in der EP 0 850 876 beschrieben ist, wird gemäß dem dortigen Beispiel 2 ein 15 dotiertes pyrogen hergestelltes Siliziumdioxid hergestellt.

Es werden 85 kg/h  $\text{SiCl}_4$  verdampft und mit 51  $\text{Nm}^3/\text{h}$  Wasserstoff und mit 70  $\text{Nm}^3/\text{h}$  eines Stickstoff-Sauerstoffgemisches (mit 35 Vol.%  $\text{O}_2$ , Rest  $\text{N}_2$ ) gemischt und in das Zentralrohr des Brenners eingespeist. Das Gasgemisch 20 strömt aus einer Düse und brennt in eine wassergekühlte Brennkammer.

Aus der Manteldüse, die die Zentraldüse umgibt, strömen zur Vermeidung von Anbackungen 4  $\text{Nm}^3/\text{h}$  (Mantel-)Wasserstoff. In den Brenerraum werden zusätzlich 70  $\text{Nm}^3/\text{h}$  Sekundärluft 25 zugegeben.

Aus einem im Zentralrohr befindlichen Axialrohr strömt ein Aerosol in das Zentralrohr. Das Aerosol ist ein Aluminiumchloridaerosol, das durch Zerstäubung mittels einer Zweistoffdüse aus einer 15-prozentigen wässrigen 30  $\text{AlCl}_3$ -Lösung erzeugt wird. Es wird ein Aerosolstrom von 1 kg/h (wässrige Salzlösung) erzeugt, wobei ein Traggasstrom von 16  $\text{Nm}^3/\text{h}$  Luft das Aerosol durch eine Heizstrecke befördert und wo es dabei erwärmt wird. Das Luft-

Aerosolgasgemisch tritt dann mit ca. 180 °C aus dem Axialrohr in das Zentralrohr ein.

Das Aerosol wird gemeinsam mit dem Luft/SiCl<sub>4</sub>-Gemisch verbrannt. Die Reaktionsgase und die entstandene mit

5 Aluminiumoxid dotierte pyrogen hergestellte Kieselsäure werden in bekannter Weise durch Anlegen eines Unterdrucks durch ein Kühlsystem gesaugt und dabei abgekühlt. In einem Filter oder Zyklon wird der Feststoff (das dotierte pyogene Oxid) vom Gasstrom abgetrennt.

10 Die dotierte pyrogen hergestellte Kieselsäure fällt als weißes feinteiliges Pulver an. Durch Behandeln mit wasserdampfhaltiger Luft bei erhöhter Temperatur werden anhaftende Salzsäurereste entfernt.

15 Das erhaltene mittels Aerosol dotierte pyogene Siliziumdioxid weist die folgenden physikalisch-chemischen Kenndaten auf:

BET: 60 m<sup>2</sup>/g

pH (4%-wäBr. Dis.): 3,9

Stampfdichte: 142 g/l

20 Chloridgehalt: 180 ppm

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt 0,19 Gew.-%

DBP-Absorption: 73 g/100 g

(DBP: Dibutylphthalat)

25 Mit dem dotierten pyrogenen Oxid wird eine wässrige Dispersion hergestellt. Die kommerziell erhältlichen Aerosile (pyrogen hergestellte Kieselsäure) der Degussa-Hüls-AG /Frankfurt OX 50 und Aerosil 90 werden als Vergleichsbeispiele herangezogen.

Tabelle 1 gibt die Kenndaten der Oxide wieder:

**Tabelle 1:**

Physikalisch chemische Kenndaten des dotierten pyrogenen  
Oxids gemäß Beispiel 1 und Vergleichsbeispiele

	Dotiertes pyrogenes Oxid gem Bsp. 1	OX 50	Aerosil 90
BET $\text{m}^2/\text{g}$	60	50	90
pH (4%-wässrige Disp.)	3,9	3,8 -4,8	3,7 -4,7
Stampfdichte $\text{g/l}$	142	130	80
Chloridgehalt $\text{ppm}$	180	< 250	< 250
$\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt Gew.-%	0,19	<0,08	0,05
$\text{SiO}_2$ -Gehalt Gew.-%	99,8	>99,8	>99,8

5 Mit diesen drei unterschiedlichen pyrogenen Oxiden wird  
eine wässrige Dispersion hergestellt.

Dies geschieht unter Verwendung eines Rotor-Stator-Systems  
(Ultra-Turrax) bei einer Dispersionszeit von 30 Minuten in  
einem doppelwandigen Gefäß (mit Wasserkühlung). Es wird  
10 versucht eine (bezogen auf den Feststoff) 40-prozentige  
Dispersion ( $w = 0,40$ ) herzustellen. Grundsätzlich kann die  
Herstellung dieser Dispersion aber auch durch andere  
Dispergieraggregate wie zum Beispiel Kugel- oder Perlmühlen  
oder unterschiedliche Arten von Strahl- oder  
15 Hochdruckmühlen (gegeneinander gerichtete  
Flüssigkeitsstrahlen) erfolgen.

Dabei zeigt sich, dass es mit diesem System nicht möglich  
ist, mit dem Aerosil 90 eine 40-prozentige Dispersion zu  
erzeugen, da das System zu hochviskos wird.

Die Viskosität der so hergestellten Dispersionen (dotiertes Oxid und Aerosil OX 50) wird nach 2 h mit einem Brookfield-Viskosimeter gemessen.

**Tabelle: 2**

5 Viskosität der 40-prozentigen wässrigen Dispersion

	Dotiertes pyrogenes Oxid gem Beispiel 1	OX 50	Aerosil 90: Mit Ultra-Turrax keine Herstellung einer 40- prozentigen Dispersion möglich
5 UPM	2420	2320	> 10.000
10 UPM	1520	1320	
20 UPM	970	745	
50 UPM	554	372	
100 UPM	370	256	

UPM = Umdrehungen pro Minute des Brookfield-Viskosimeters

Aus diesen 40-prozentigen wässrigen Dispersionen werden Inkjet-Streichfarben hergestellt.

Rezeptur zur Herstellung einer Inkjet-Streichfarbe:

10 Es werden 2 Dispersionen A und B hergestellt.

Dispersion A ist eine 40-prozentige ( $w = 0,40$ ) wässrige Dispersion, die das pyogene Oxid (beziehungsweise das dotierte pyogene Oxid) enthält. Diese wird durch 30 minütiges Dispergieren des pyogenen Oxids oder des

15 dotierten Oxids mit einem Ultra-Turrax-System in einem wassergekühlten Doppelmantelsystem hergestellt.

Dispersion B ist eine (bezogen auf PVA) 10-prozentige wässrige Dispersion von Polyvinylalkohol (Feststoff, Abkürzung PVA) Mowiol 26-88 der Fa. Clariant.

Die beiden Dispersionen A und B werden innerhalb von 10 Minuten unter Rühren bei 500 UPM mit einer Dissolver-Scheibe zu einer Dispersion C zusammengefügt.

Die Dispersionen A und B werden so gemischt, dass sich in 5 der späteren Dispersion C ein Massenverhältnis von 100:20 von Aerosil (beziehungsweise dotiertes pyrogenes Oxid) zu PVA ergibt. Im Falle einer 40-prozentigen Dispersion A wird diese mit der Dispersion B im Gewichtsverhältnis 1,25:1 gemischt um das Massenverhältnis (100:20 der Feststoffe) zu 10 erzielen. Weiterhin wird (falls erforderlich) so viel Wasser zugefügt, dass sich eine - bezogen auf die Summe der Feststoffe (pyrogenes Oxid + PVA) - 24-prozentige Dispersion C ergibt.

Die Viskosität dieser Dispersion C, der Ink-Jet 15 Streichfarbe, wird nach 24 h mittels eines Brookfield-Viskosimeters gemessen.

**Tabelle 3:**

Viskosität der Streichfarbe gemessen nach 24 h:

	Dotiertes Oxid gem. Beispiel 1	OX 50	Aerosil 90
Feststoffgehalt der Streichfarbe (pyrogenes Oxid + PVA) Gew.-%	24	24	22,5
Viskosität [mPas] bei 100 UPM	3244	685	3352

20 (Anmerkung: Im Falle der Herstellung der Streichfarbe von Aerosil 90 wird von einer 30-prozentigen wässrigen Dispersion ausgegangen.)

Diese Streichfarben werden mit Hilfe eines profilierten Rakelstabes auf eine unbehandelte Polyesterfolie (Dicke 100 Mikrometern) aufgetragen. Die Nassfilmdicke der Streichfarbe beträgt 120 Mikrometer. Die Beschichtung wird 5 bei 105 °C für 8 Minuten getrocknet.

Die Folie mit der aufgebrachten Beschichtung wird auf einem Epson Stylus Colour 800 mit höchster Auflösung bedruckt.

**Tabelle 4:**

Bewertung des Druckergebnisses:

Bewertete Eigenschaft	Dotiertes pyrogenes Oxid gem. Beispiel 1		OX 50		Aerosil 90	
	Bewertung	Note	Bewertung	Note	Bewertung	Note
Farbintensität	gut	2	ausreichend	4	befriedigend	3
Auflösung	sehr gut	1	befriedigend	3	gut	2
Farbverlauf (Bleeding)	Kein Bleeding	1	Bleeding deutlich ausgeprägt	4	geringes Bleeding	2,5
Trocknungszeit	sehr kurz	1	kurz	2,5	sehr kurz	1
Haftung auf Folie	gut	2	gut	2	mangelhaft	5
Durchschnitt	sehr gut bis gut	1,4	befriedigend	3,1	befriedigend	2,7

10 Beste Note 1, schlechteste Note 6:

In der Summe aller Eigenschaften der Beschichtungen, insbesondere hinsichtlich der Druckqualität, zeigt die aus dem dotierten Oxid hergestellte wässrige Dispersion beziehungsweise die daraus hergestellte Streichfarbe

beziehungsweise die daraus wieder erzeugte Beschichtung die mit Abstand besten Ergebnisse bei der Bedruckung mit einem Inkjet-Drucker bei sehr geringer Trockenzeit.

Die Viskosität der wässrigen Dispersion des dotierten 5 Oxides ist deutlich geringer als die einer nach dem gleichen Verfahren hergestellten Dispersion von Aerosil 90, bei der sich beispielsweise mit diesem Dispergierverfahren keine 40-prozentige wässrige Dispersion herstellen lässt.

Mit dem Aerosil OX 50, das eine mit dem dotierten Oxid 10 vergleichbare BET-Oberfläche hat, lässt sich zwar eine wässrige Dispersion herstellen, die ähnliche Viskositäten wie diejenige des dotierten Oxides aufweist, allerdings ist die Druckqualität der daraus hergestellten Schicht (über die daraus zuvor hergestellte Streichfarbe) von nicht 15 akzeptabler Qualität.

Mit der erfindungsgemäßen Dispersion ist es möglich auch einen hohen Feststoffgehalt der Streichfarbe zu erhalten, was bedeutet, dass man beim Trocknen der Beschichtung deutlich weniger Energie aufwenden muss.

20 Vergleicht man die Ergebnisse der Streichfarben gemäß der Tabelle 4, so stellt man eindeutig fest, dass das dotierte Oxid über die daraus hergestellte Dispersion die mit Abstand besten Druckergebnisse liefert. Auch die Haftung 25 der Streichfarbe, die aus der erfindungsgemäßen wässrigen Dispersion hergestellt wurde, ist auf Folie sehr gut.

Dispersionen mit dem Aerosil OX 50 haben zwar auch eine relativ geringe Viskosität, aber die Druckqualität daraus hergestellter Streichfarben, beziehungsweise Beschichtungen ist nicht akzeptabel.

EPO - Munich

63

10

12 April 2000

## Patentansprüche

1. Dispersionen, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus einer flüssigen Phase, vorzugsweise Wasser und einer festen Phase bestehen, wobei die feste Phase aus einem mittels Aerosol dotierten pyrogenen Oxid besteht, dessen BET-Oberfläche zwischen 5 und 600 m<sup>2</sup>/g liegt, die Basiskomponente des pyrogenen Oxi ds eine nach der Art der Flammenhydrolyse oder Flammenoxidation hergestellte Kieselsäure ist, die mit einer oder mehreren Dotierungskomponenten - vorzugsweise einem Aluminiumoxid nach der Art der Aerosolaufbringung dotiert worden ist, wobei die Dotierungsmenge zwischen 1 und 200 000 ppm liegt und die Aufbringung der Dotierungskomponente(n) über ein Salz oder eine Salzmischung der Dotierkomponente(n) erfolgt, und die feste Phase in der Dispersion ein Gewichtsanteil zwischen 0,001 und 80 Gewichtsprozent hat.
2. Verfahren zur Herstellung der Dispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in eine Flüssigkeit, vorzugsweise Wasser ein mittels Aerosol dotiertes pyrogenes Oxid in einem Gewichtsverhältnis zwischen 0,001 und 80 Gewichtsprozent eingebracht wird, und diese Dispersion dann einem Vermahlungsschritt unterzogen wird, wobei die Vermahlung selbst mittels einer Kugel- oder Perlmühle oder einer Hochdruckmühle oder einer anderen bekannten Mühle, vorzugsweise mittels eines Dispergiersystems nach dem Rotor-Stator-Prinzip (Ultra-Turrax) erfolgen kann.
3. Verwendung der Dispersionen nach Anspruch 1 zur Herstellung von Streichfarben insbesondere für Inkjet-Papiere oder Inkjet-Folien oder sonstigen Inkjet-Materialien, als keramischer Grundstoff, in der Elektronikindustrie, als Poliermittel (CMP-Anwendungen), in der Kosmetikindustrie, in der Silikon- und Kautschukindustrie, zur Einstellung der Rheologie, zur

Herstellung von Glas oder Glasbeschichtungen oder  
Schmelztiegeln, in der Dentalindustrie, in der  
pharmazeutischen Industrie, bei PET-Film-Anwendungen,  
als Ausgangsstoff zur Herstellung von Filterkeramiken  
oder Filtern, als Rostschutzmittel, in Tinten und  
Batterieseparatoren.

5

12

EPO - Munich

53

12 April 2000

## Zusammenfassung

## Dispersionen

Dispersionen von mittels Aerosol dotierten pyrogenen Oxiden werden hergestellt, indem man das Oxid mit dem

5 Suspendiermittel vermischt und vermahlt.

Die Dispersionen können zur Herstellung von Inkjet-Papier verwendet werden.